

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-003748

(43)Date of publication of application : 09.01.1987

(51)Int.Cl.

A23L 1/035

A23L 1/24

B01F 17/38

B01F 17/42

B01J 13/00

(21)Application number : 60-140622

(71)Applicant : T HASEGAWA CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1985

(72)Inventor : CHINO YOSHIKI  
AKUTSU YOSHIMI  
HATAE SHIGEO

## (54) EMULSION COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition useful for providing food and drink with fragrance, color and turbidity, etc., having improved shelf stability, obtained by emulsifying an edible oily ingredient into water in the presence of both a starch carboxylic acid ester decomposition product having a specific viscosity and a polyhydric alcohol.

CONSTITUTION: (A) An edible oily ingredient such as an orange oil, purified coconut oil, etc., is previously emulsified into water by a homomixer, etc., in the presence of both (B) about 0.5W20pts.wt. based on 1pt.wt. component A of a starch carboxylic acid ester decomposition product (e.g., compound obtained by reacting starch with an anhydride of alkyl-substituted succinic acid, maleic acid, etc., and decomposing the reaction product thermally or with acid, enzyme, etc., or reacting a starch decomposition product with the anhydride, etc.) having about 200W1,000CPS viscosity (30wt% aqueous solution at 25° C) and (C) about 30W80wt% based on the emulsion composition of a polyhydric alcohol (e.g., glycerin, etc.,) and emulsified by a high-pressure homogenizer, etc., to give the aimed composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-3748

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月9日

A 23 L 1/035  
1/24  
B 01 F 17/38  
17/42  
B 01 J 13/00

2104-4B  
A-2104-4B  
8317-4G  
8317-4G  
8317-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 乳化液組成物

⑯ 特 願 昭60-140622

⑰ 出 願 昭60(1985)6月28日

⑱ 発 明 者 知 野 善 明 東京都世田谷区粕谷3-7-7  
⑲ 発 明 者 阿 久 津 芳 美 横浜市緑区霧が丘6-1-1  
⑳ 発 明 者 畑 江 成 郎 東京都文京区大塚5-3番10-210  
㉑ 出 願 人 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目九番地  
㉒ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

乳化液組成物

2 特許請求の範囲

1. 可食性油性材料を、約200～約1000 cps (30重量%水溶液、25℃)の粘度を有するデンプンカルボン酸エステル分解物及び多価アルコール類の存在下に、水中に乳化せしめて得られる乳化液組成物。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は乳化液組成物に関し、更に詳しくは、可食性油性材料を、30重量%水溶液の粘度(25℃)が約200～約1000 cpsを有するデンプンカルボン酸エステル分解物及び多価アルコール類の存在下に、乳化せしめて得られる保存安定性に優れ、飲食品の着香、着色又は着濁その他に有用で経済的にも極めて有利な乳化液組成物に関する。

従来の技術

可食性油性材料の乳化方法として、食品用乳化剤などの合成もしくは天然の界面活性剤を用いるか、或いは蛋白質、植物性ガム質などの保護コロイド物質を用いて行い方法が、現在、広汎に利用されている。殊にアラビアガムは優れた乳化特性に加えて、経時安定性の良さ、更には乳化物にボディ感を与えるなどの多くの特長を有するため、アラビアガムを使用することにより優れた乳化物を製造することができる。しかしながら、近年、アラビアガムの生産量は激減し、これに代替可能なガム質の開発、利用は焦眉の急となつてゐる。

かかるアラビアガム代替品として、例えば、軽度酸化した平均重合度30～50を有する澱粉酸化物を $\alpha$ -アミラーゼを用いて酵素処理して得られたD.E. 5以下、粘度50～150 cps (30%水溶液、30℃)を有する加水分解物を乳化安定剤とする乳化液組成物が提案されている(特公昭58-1622号公報)。該提案においては、その実施例1～6によつて得られた全ての

乳化組成物を、アラビアガムを用いて同様にして得た比較乳化組成物を対照として、製造後、室温で24時間放置した後の乳化安定性を評価している。その結果、該提案乳化液組成物はアラビアガム使用品に比べ、まさるとも劣らない乳化安定性を有するとしているが、上記乳化安定性の評価結果からだけでは、例えば清涼飲料水の着色、着色又は着色を目的とする乳化液組成物に要求される数週間～数ヶ月にも及ぶ長期間の保存安定性という条件を満足するか否かは明らかではない。

また、例えば特開昭58-212743号公報には、蛋白質不含のコーヒークリーム及びその製造法が提案されている。この提案によれば、直径1～3ミクロンの平均粒子大きさを持つ食しうる脂肪を含む乾燥したエマルジョン濃厚物より成る乾燥したコーヒークリームにおいて、上記脂肪は、少なくとも15秒の流動粘度及び親油性を持つ分解されかつ化学的に加工された澱粉誘導体を、0.05～0.3:1の範囲の澱粉誘導体:脂肪比を上記濃厚物に与えるのに十分な量で用いて安定化され、

状態における経時安定性について全く言及していないし、示唆すらもしていない。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明者等は、アラビアガムに代る保護コロイド物質として、供給不安が少なく且つ比較的安価なデンプン及びその誘導体の利用を検討した。しかしながら、デンプン及びその誘導体は一般に粘性が大きく、増粘或いはゲル化剤としては好適であるが、乳化剤として利用した場合には、保存間、殊に低温においてゲル化、白濁(老化)が起り、実用上問題が多い。

かかる欠点を回避する目的でデンプン及びその誘導体を部分的に加水分解したデンプンは、老化が起きない程度まで分解すると乳化力に問題が生じ、乳化力を保持する程度で分解を止めたものにあつては低温におけるゲル化は避けられないという技術的課題があつた。

本発明者等は前記特開昭58-212743号公報に倣つて実験を行つた結果、デンプンのカルボン酸エステルを分解して特定粘度としたものが

エマルジョンは0.0より下のpHを持つところのコーヒークリームが開示されている。上記澱粉誘導体として、例えばオクテニル無水コハク酸、デセニル無水コハク酸、ヘプチル無水グルタル酸などの置換ジカルボン酸無水物の澱粉酸エステルを公知の分解方法のいずれか、例えば熱、酸又は酵素処理によつて分解し、特定粘度とした澱粉酸エステル分解物が例示されている。

この提案においては、澱粉酸エステル分解物を用いて食しうる脂肪をエマルジョンとしているが、該エマルジョン形態のままに保存することなく、スプレー乾燥によつて乾燥物に変換することを特徴としている。そして、該乾燥物をコーヒー中で復元したときに安定なエマルジョンが形成されることが述べられている。

しかしながらこの提案からは、スプレー乾燥前のエマルジョンを液状のままに保存した場合の安定性、殊に風味、色調の劣化防止、微生物汚染防止の見地から、低温例えば約10℃以下に保存した場合の乳化安定性、或いは澱粉誘導体の乳化液

極めて優れた乳化特性を有し、これを用いて調製した乳化組成物は、比較的短期間では、従来のアラビアガム使用の乳化組成物に遜色のない程度の安定性を有するが、得られた乳化液組成物の保存間における香味、色調及び物性変化を防止する目的で、例えば約10℃以下の低温に保存した場合には、ゲル化して流動性を失い、使用の都度加温溶解する必要がある、更にかかる操作によつて乳化の破壊も起り得るというトラブルのあることを知つた。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者等の研究の結果、可食性油性材料を特定粘性を有するデンプンカルボン酸エステル分解物を用いて乳化する際に多価アルコール類の添加存在下に乳化処理を行つた場合には、該多価アルコール類が乳化助剤として作用し、該油性材料が極めて微細に且つ均一な粒子径に乳化され、且つ、低温における保存間のゲル化のトラブルなども回避され、極めて優れた保存安定性が付与され、前述した従来のトラブルが一挙に解決されることを

発見した。

本発明で利用することのできる可食性油性材料としては、例えば、オレンジ、レモン、ライム、グレープフルーツなどの柑橘類精油、花精油、ペパーミント油、スペアミント油、スパイス油などの植物精油；コーラナツツエキストラクト、コーヒーエキストラクト、ワニラエキストラクト、ココアエキストラクト、紅茶エキストラクト、スパイス類エキストラクトなどの油性のエキストラクト及びこれらのオレオレジン類；合成香料化合物、油性調合香料組成物及びこれらの任意の混合物の如き油性の着香料；及びβ-カロテン、パプリカ色素、アナトー色素及びクロロフィルなどの油溶性天然色素類；肝油、ビタミンA、ビタミンA油、ビタミンB<sub>2</sub>、酪酸エステル、天然ビタミンE混合物などの脂溶性ビタミン類；大豆油、ナタネ油、コーン油、オリーブ油、ヤシ油、サフラワー油、ヒマワリ油、米油、牛脂、豚脂、魚油などの動物油脂類；ロジン、コーパル、ダンマル、エレミ、エステルガムなどの植物性樹脂類；C<sub>8</sub>～<sub>12</sub>の中

カルボン酸エステル分解物は、たとえば上記の如くして得ることのできる分解物の中で、その30重量%水溶液の粘度が、25℃において約200～約1,000 cPの範囲のものである。粘度測定方法：デンブンカルボン酸エステル分解物の30重量%水懸濁液を約90～95℃にて15分間加熱溶解後、冷却し、蒸発水分補正後、B型粘度計（東京計器製作所製）を用いて、ローターNo 3、回転数60 rpm、温度25±0.5℃における粘度を測定した。

かかる粘度条件を満足するデンブンカルボン酸エステル分解物は、前記例示した如き公知手段によつて得ることができるが、この粘度条件を満足するものであれば、自由に入手可能な市販品を利用してもよい。

かかる市販品の例としては、例えばナショナルスターチ社（米国）製のピュリティーガム1773及び同ピュリティーガムBE等の商品名で上市されているデンブンカルボン酸エステル分解物を例示することができる。

鎖飽和脂肪酸トリグリセリド、SAIB（シュークロース・ジアセテート・ヘキサインブチレート）などの比重調整剤よりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の混合物を例示することができる。

また本発明でいうデンブンカルボン酸エステル分解物とは、デンブンカルボン酸エステルの分解物及びデンブン分解物のカルボン酸エステルの何れをも意味する。かかるデンブンカルボン酸エステルは例えば米国特許第2,661,349号公報、同第3,455,838号公報或いは前記特開昭58-212743号公報などに記載されている方法により、デンブンをアルカリ性において、例えばアルキル置換されたコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸などの無水物と反応させて得た後に熱、酸或いは酵素分解することによつて得るか、もしくはデンブン分解物と上記例示した如きアルキル置換ジカルボン酸無水物と反応して得ることができる。

本発明において使用することのできるデンブン

前記した粘度範囲を外れた場合は、例えば、粘度が200 cP以下のものは、乳化性安定性に問題があり、また1000 cPを超えるものは、乳化組成物が時間と共に老化し、流動性を失いゲル化するので本発明に使用することはできない。

更に本発明においては、所望により、上記デンブンカルボン酸エステル分解物に加えて他の保護コロイド物質を添加配合することができ、かかる保護コロイド物質としては、例えば、酵素変性デンブン、酸化デンブン、酸処理デンブン、及びデキストリンなどの分解デンブン類；カルボキシメチルデンブン、ヒドロキシアルキルデンブン、エピクロルヒドリンデンブン、アリルデンブンなどのデンブンエーテル類；デンブンモノリン酸エステルナトリウム、架橋型ジスターチホスフェート、アルキルジスターチホスフェートなどのデンブリン酸エステル類及びこれらデンブン誘導体の加水分解物；又はアラビアガム、プルラン、ペクチン、ローカストビンガム、カゼイン、アルギン酸及びその塩類、カラギーナン、カラヤガム、キサ

ンタンガム、グアーガム、スクレロガム、セラチン、トラガントガム、タマリンド種子多糖類、フアーセランなどの天然起源の安定剤からなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の混合物を例示することができる。

前記デンブンカルボン酸エステル分解物の使用量は適宜選択することができるが、乳化性及び保存安定性の点から、好ましくは、例えば可食性油性材料の約0.5～約2.0倍重量の如き使用量を例示することができる。デンブンカルボン酸エステル分解物と他の保護コロイド物質との混合物を用いる場合も、その合計量が上記と同様の使用量を例示することができるが、該混合物に占めるデンブンカルボン酸エステル分解物の割合は約50%以上が望ましい。

更に本発明で使用することのできる多価アルコール類の例としては、例えばグリセリン、ソルビトール、マルチトール、プロピレングリコール、デンブン分解還元物、グルコース、ショ糖、マルトース及びこれら多価アルコール類の二種以上の

混合物を例示することができ、殊にグリセリン及び／又はソルビトールを好ましく例示することができる。かかる多価アルコール類の使用量としては、乳化液組成物に対して例えば約30～約80重量%を好ましく例示することができ、殊に約40～約60重量%の添加量が好ましい。該添加量が約30重量%以下の場合には乳化液組成物のゲル化を促進し、また80重量%を超えると乳化安定性を損ねるので好ましくない。

次に本発明の好ましい一実施態様を例示すれば、例えば、先ず水1重量部に対して約0.2～約0.8重量部のデンブンカルボン酸エステル分解物を添加して混合分散後、約80℃～約100℃にて約5分～約30分加熱し、溶解殺菌を行つた後、約40℃以下まで冷却してデンブンカルボン酸エステル分解物の水溶液を調製する。次いで得られた該水溶液1重量部に対して可食性油性材料約0.04～約0.5重量部と、多価アルコール類約0.4～約4重量部を同時にもしくは、予め油性材料のみを混合分散させた後に多価アルコール類を添加し、

例えばT.K.-ホモミキサー等の乳化機を用いて、例えば約5,000～約10,000rpmの回転数にて、約5～約20分間乳化処理する。上記T.K.-ホモミキサーに代えて、これと同等もしくはそれ以上の乳化能力を有するものであれば、従来公知の高圧ホモジナイザー或いはコロイドミルなどの乳化機を用いて乳化処理しても良い。

また上記乳化処理の際、例えば、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸などの如き有機酸を、乳化液組成物の例えば約0.1～約5重量%添加して、pH約6以下、殊にpH約2～約5に調整して乳化することが好ましい。pH約6以上の場合は乳化力及び安定性が減少する。かかる有機酸を添加することによつて乳化液組成物の微生物に対する耐性を増すと共に、デンブンカルボン酸エステル分解物のゲル化及び老化を顕著に抑止する効果がある。

#### 作 用

本発明によつて得られる乳化組成物は、従来主として増粘剤或いはゲル化剤として利用されてい

たデンブンカルボン酸エステルの分解物を用いて油性材料を乳化処理する際に多価アルコール類を添加配合することにより、得られる乳化液組成物の保存間、殊に例えば約10℃以下の如き低温保存間における粘度増加及びゲル化が抑制され、高価なアラビアガムを用いた乳化組成物に劣らない乳化液組成物を資源枯渇の憂慮なしに工業的に有利に製造することができる。

デンブンカルボン酸エステル分解物を用いた乳化液組成物が本来有している経時的な劣化即ちデンブンの老化、増粘、ゲル状態への移行が多価アルコール類を特定量添加することにより、更に又有機酸類の添加により、顕著に抑制される理由は明らかではないが、容易な操作でデンブンエステル類の種々の欠点が解決されることは全く新しい知見である。

以下実施例により本発明の態様を更に詳しく説明する。

#### 実 施 例

##### 実施例1

3.0%水溶液の25℃における粘度が約400 cPであるデンプンカルボン酸エステル分解物（ビュリティーガム1773、ナショナルスターチ社製品）130gに水300gを加えて均一に分散後、90～95℃にて15分間加熱して溶解及び殺菌を行つた。次いで約30°まで冷却しデンプンカルボン酸エステル分解物水溶液を調製した。別にオレンジ油2g、精製ヤシ油85g及びSAB80gを混合溶解して混合油167gを得た。これを上記デンプンカルボン酸エステル分解物溶液に加えて、TKホモミキサー（特殊機化工業製）にて混合し、更にグリセリン400g及び10%クエン酸水溶液20gを添加してpH3.0として予備乳化を行つた。

次いでこの混合物を高圧ホモジナイザーを用いて150kg/cm<sup>2</sup>にて乳化処理を行い、やや粘稠な乳化液組成物910gを得た。この乳化物の乳化粒子径は約0.3～1μ、遠心沈降法による平均粒子径は約0.5μであつた（本発明品No.1）。

## 比較例1

実施例1において、ビュリティーガム1773に代えてアラビアガムを同量使用した場合は全て同一条件により、実施例1とほぼ同様の乳化液組成物920gを得た（比較品No.1）。

## 比較例2

実施例1において、グリセリン400gに代えて、同量の水を添加した場合は、全て実施例1と同一条件により、乳化液組成物950gを得た（比較品No.2）。

## 比較例3

実施例1においてグリセリン400gに代えて、予めビュリティーガム1773、120gを水280gに加えて加熱溶解した溶液400gを添加した場合は全て実施例1と同一条件によつて乳化液組成物900gを得た（比較品No.3）。

上記実施例1及び比較例1、比較例2及び比較例3で得られた乳化液組成物の安定性を試験し、第1表にまとめて示した。



第 1 表

項 目 試 料		本発明品No.1	比較品No.1	比較品No.2	比較品No.3
(注1) 乳化粒子（平均粒子径）		約0.5μ	約0.5μ	約1～2μ	約0.5μ
濁度 1/1000水, 700nm		70.3%T	69.6%T	62.5%T	71.2%T
室温保存テスト 外観及び粒子	1ヶ月	変化なし	変化なし	乳化粒子径のバラツキ大	粘度が増加
	3ヶ月	同 上	同 上	乳化粒子粗大化	ゲル化、流動性なし
	6ヶ月	同 上	同 上	同 上	同 上
	1年間	乳化粒子径にややバラツキあり	乳化粒子径にややバラツキあり	同 上	同 上
(注2) 賦香安定試験	2週間	好ましい混濁	好ましい混濁	ネックリング発生	好ましい混濁
	1ヶ月	同 上	同 上	同 上	変化なし
	3ヶ月	同 上 (リング、沈降なし)	同 上 (リング沈降なし)	著しいネックリング	同 上 (糖液に対する分散性不良)

(注1) 遠心沈降法による。

(注2) Brix 12°、pH 3.0の糖液に本発明品No.1及び比較品No.1をそれぞれ0.1%添加し、殺菌後室温に保存した。

第1表の結果から明らかな如く、本発明品は、従来のアラビアガムを使用した乳化液組成物と略同等の安定性を示した。

#### 実施例2

実施例1において、ビュリティーガム1773に代えて、30%水溶液の25℃における粘度が約700cPであるデンプンエステル分解物（ビュリティーガムBE商品名ナショナルスター社製品）を同量用いて、実施例1と同一条件によつて乳化液組成物を調製した。

得られた乳化液組成物は5℃、にて3ヶ月間保存後も好ましい流動性を示し、シロップに対する分散性も良好であつた。また参考例1と同一のシロップに対する賦容試験においてもリング、沈殿の生成が見られず3ヶ月後においても好ましい混濁安定性を保つていた。

#### 実施例3

実施例1においてビュリティーガム1773の130gに代えて、ビュリティーガム1773の70g及びアラビアガムの60gを使用したほか

グリセリン、ソルビトールなどの多価アルコール類を配合することにより、水溶液中で不安定なデンプンカルボン酸エステル分解物の経時的老化による増粘、ゲル化を抑制し、低温における保存及び流動性に優れた乳化組成物を提供するものである。

本発明によつて得られる乳化液組成物は、前述した如く、精油類、植物エキス類、油性香料などの可食性油性香料を乳化処理したいわゆる乳化香料、或いは油溶性色素の乳化物、油溶性ビタミン類の乳化物、食用油脂類等の多くの可食性油性材料の液状乳化物を包含し、これらの乳化液組成物は、飲食品、例えば清涼飲料、蛋白飲料、豆乳飲料、栄養ドリンクなどの飲料類；ムース、ケーキ、チョコレート、キャンデー、チューインガム等の菓子類；フルーツジャム及びプレザーブ類；かまぼこ、はんぺん、ちくわ、魚肉ハム及びソーセージなどの水産練製品、ハム、ベーコン、コンビーフなどの畜肉製品；漬物、佃煮、珍味食品類、ソース類、調味料類などの飲食品類に着香味、着

は全て実施例1と同一条件によつて飲料用乳化液組成物を得た。この組成物も実施例1で得られた乳化液組成物と同様の安定性を有していた。

#### 実施例4

ビュリティーガムBE100gを水300gに加え、約90℃にて10分間加熱して溶解した。冷却後、これに精製パプリカ色素（C.V.約10万）100gを加え、T&Eホモミキサーを用いて5000rpmにて10分間乳化した。次いで70%ソルビトール200g、グリセリン250g及び50%乳酸50gを加え、pH2.5としたのち更に同条件にて15分間乳化処理した。得られたパプリカ色素乳化液組成物の乳化粒子径は約0.3～約1.5μ（平均粒子径約0.8μ）であり、室温で6ヶ月保存後も約0.5～約1.5μの粒子径を保持し、流動性、水に対する分散性も良好であつた。

#### 発明の効果

本発明は、デンプンカルボン酸エステル分解物を用いて可食性油性材料を水中に乳化する際に、

色又は溶濁剤として、高価なアラビアガム等の天然ガム質を使用することなく、安価に且つ安定して供給することができ工業的に極めて有利である。

特許出願人 長谷川香料株式会社  
代理人 弁理士 小田島 平 吉 外1名

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**